

JANINA JANIOWA

(1925–1993)

Fizykochemik



Janina Janikowa (z domu Machaczka) urodziła się w Wieliczce 16 maja 1925 roku. Uczęszczała do Państwowej Szkoły Chemicznej w Krakowie i w 1943 roku uzyskała dyplom technika chemika, po czym na okres dwóch lat podjęła pracę w Instytucie Badania Środków Żywnościowych w Krakowie. W tym czasie równocześnie była słuchaczem tajnych kompletów w zakresie gimnazjum i liceum humanistycznego i w 1945 roku uzyskała świadectwo dojrzałości przyznane przez Państwową Komisję Egzaminacyjną w Liceum im. B. Nowodworskiego w Krakowie. W latach 1945–1948 studiowała chemię na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Jagiellońskiego. W roku 1948 uzyskała stopień magistra filozofii za pracę magisterską *Napięcie powierzchniowe substancji fizjologicznie czynnych* wykonaną w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii UJ. Na przełomie lat 1949/1950 pracowała pod kierunkiem prof. B. Kamińskiego w Katedrze Chemii Fizycznej i Elektrochemii, wykonując prace zlecone dla Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie.

W roku 1950 podjęła pracę na Uniwersytecie Jagiellońskim jako młodszy asystent, a od roku 1951 jako starszy asystent w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii Instytutu Chemii. W roku 1952 uzyskała stopień naukowy doktora nauk przyrodniczych nadany jej przez Radę Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego na podstawie pracy doktorskiej *Potencjały dielektryczne i napięcia powierzchniowe substancji zwilżających*, której promotorem był prof. B. Kamiński. W roku 1957 została awansowana na etat adiunkta. W roku 1963 wyjechała na trzymiesięczny staż w dziedzinie fizyki neutronowej do Brookhaven National Laboratory w USA. W roku 1965 uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na podstawie rozprawy habilitacyjnej na temat *Dynamika rotacyjna grupy NH_4 w nadchloranie amonu oraz grupy H_2O w nadchloranie hydronu*.

W roku 1966 została powołana na stanowisko kierownika Zakładu Fizyki Chemicznej Instytutu Chemii UJ. W roku 1982 uzyskała nominację na profesora nadzwyczajnego, a następnie w roku 1990 tytuł naukowy profesora zwyczajnego nauk chemicznych.

Prof. dr hab. Janina Janikowa zmarła 4 grudnia 1993 roku w Krakowie. Została pochowana na cmentarzu w Bieżanowie.

Działalność naukowa

Profesor Janina Janikowa ma bardzo bogaty dorobek naukowy obejmujący sto osiemnaście publikacji naukowych w językach kongresowych w czasopiśmie o światowej renomie. Wszystkie te publikacje mają charakter badań podstawowych. Są dobrze znane i dyskutowane w światowych kręgach zajmujących się podobnymi badaniami. Liczba cytatów prac naukowych prof. Janiny Janikowej przez innych autorów w latach 1975–1987 wynosi dwieście sześćdziesiąt. W początkowym okresie działalności naukowej związanej ze współpracą z prof. B. Kamińskim Janina Janikowa zajmowała się badaniem potencjałów elektrycznych oraz napięć powierzchniowych na granicy faz. Po uzyskaniu doktoratu, jej tematyka badawcza dotyczyła analizy ruchów molekularnych w cieczach i kryształach. Pani Profesor zajmowała się preparatyką sub-

stancji oraz pomiarem ich gęstości jak również uczestniczyła w badaniach neutronowych tych substancji (monohydrat kwasu nadchlorowego, monohydrat kwasu azotowego, jodek metylu, jodek metylenu, metan). W latach siedemdziesiątych nastąpiła zmiana tematyki badawczej związana z uczestnictwem Pani Profesor w badaniach prowadzonych w Krakowskiej Grupie Kryształów Molekularnych i Ciekłych Kryształów, w skład której wchodził pracownicy prowadzonego przez Panią Profesor Zakładu Fizyki Chemicznej UJ, pracownicy Instytutu Fizyki UJ oraz Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie. Kierownikiem Grupy był prof. dr Jerzy Janik. Głównym kierunkiem tych badań była dynamika molekuł i grup molekularnych w ciekłych kryształach i molekularnych kryształach w powiązaniu z przejściami fazowymi. Badania były przeprowadzane w sposób komplementarny za pomocą wzajemnie uzupełniających się metod: kalorymetrii adiabatycznej, analizy kształtu pasm widm ramanowskich oraz widm absorpcyjnych w podczerwieni, magnetycznego rezonansu jądrowego, relaksacji dielektrycznej, metody rentgenowskiej, spektroskopii nieelastycznego i kwazi-elastycznego rozpraszania neutronów.

Działalność dydaktyczno-wychowawcza

Działalność dydaktyczna Pani Profesor Janiny Janikowej początkowo związana była z chemią fizyczną i polegała na prowadzeniu wykładów i ćwiczeń z tej dziedziny. Od roku 1966 i powołania na kierownika Zakładu Fizyki Chemicznej UJ Pani Profesor uruchomiła od podstaw wykłady i ćwiczenia z fizyki chemicznej. Należy zaznaczyć, że i wykłady i ćwiczenia były pierwszymi wprowadzonymi do programu studiów w Polsce dla studentów chemii oraz studentów fizyki w ramach specjalizacji z dziedziny materii skondensowanej. Tematem wykładów i ćwiczeń było badanie struktury i dynamiki molekuł i grup molekularnych w ciekłych kryształach, kryształach plastycznych i kryształach molekularnych z zastosowaniem następujących metod badawczych: kalorymetrii adiabatycznej, spektroskopii optycznej: spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni i spektroskopii ramanowskiej, spektroskopii kształtu pasma, magnetycznego rezonansu jądrowego, elektronowego rezonansu paramagnetycznego, spektroskopii w ultrafiolecie, spektroskopii mössbauerowskiej, spektroskopii neutronowej, metody relaksacji dielektrycznej, teorii grup. Ćwiczenia z fizyki chemicznej były prowadzone na aparaturze służącej do badań naukowych w Instytucie Chemii UJ, Instytucie Fizyki UJ oraz Instytucie Fizyki Jądrowej im H. Niewodniczańskiego w Krakowie. Z inicjatywy Pani Profesor opracowany został i wydany pod jej redakcją skrypt *Fizyka chemiczna* (1980) oraz monografia, unikalna w skali krajowej i międzynarodowej *Fizyka chemiczna – Dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych* (1989).

W ramach kształcenia młodej kadry Pani Profesor wypromowała kilkudziesięciu magistrów oraz trzynastu doktorów.

W Zakładzie Fizyki Chemicznej organizowała i prowadziła seminaria dla współpracowników, doktorantów, magistrantów. Uczestnikami byli również naukowcy wchodzący w skład wspomnianej wcześniej Krakowskiej Grupy Kryształów Molekularnych i Ciekłych Kryształów.

Pani Profesor była wielokrotnie recenzentką prac doktorskich i habilitacyjnych – Instytut Chemii UJ, Instytut Fizyki UJ, Uniwersytet Wrocławski, Wojskowa Akade-

mia Techniczna w Warszawie. Była opiniodawczynią nadania doktoratu honoris causa prof. Rao z Indii w Uniwersytecie Wrocławskim.

W kierowanym przez Panią Profesor Zakładzie Fizyki Chemicznej przebywali na stażach naukowych pracownicy z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Gdańskiego, Politechniki Wrocławskiej, Wyższej Szkoły Pedagogiczno-Rolniczej w Siedlcach, oraz obywatelka wietnamska mgr Nguyen Thi Thoa z Uniwersytetu w Hanoi.

Działalność organizacyjna

Pani Profesor Janina Janikowa była wspaniałym organizatorem. Szczególną wymowę miały dwa seminaria o wieloletniej tradycji, które organizowała wraz ze swym mężem prof. Jerzym Janikiem. Pierwsze z nich to międzynarodowe seminarium znane jako Janik's Friends Meeting, odbywające się co dwa lata od trzydziestu kilku lat w Krakowie. Uczestnikami byli wybitni fizycy i chemicy z kraju i zagranicy. Tematyka dotyczyła dynamiki molekularnej w układach skondensowanych. Drugie nadzwyczajne w swej wymowie to seminarium „Nauka–Religia–Dzieje” organizowane od 1980 roku co dwa lata z udziałem Ojca Świętego Jana Pawła II w Castel Gandolfo. Były to jedyne w swoim rodzaju spotkania z Ojcem Świętym wybitnych uczonych z Polski: biologów, filozofów, fizyków, lekarzy i niezwykle dyskusje naukowe dotyczące nauk przyrodniczych, filozofii, etyki i ich związków z religią. W tym miejscu należy podkreślić, że Pani Profesor cieszyła się specjalnymi względami Ojca Świętego, który poświęcał jej więcej czasu niż innym, otaczał wielką serdecznością i życzliwością. Oba seminaria po śmierci Pani Profesor są kontynuowane w dalszym ciągu przez Pana Profesora Jerzego Janika.

Na szczególne wyróżnienie zasługuje działalność Pani Profesor w Polskim Towarzystwie Chemicznym. W latach 1959–1975 działalność Pani Profesor w PTCh była związana z Oddziałem Krakowskim PTCh: w okresie 1959–1961 Pani Profesor była skarbnikiem, 1961–1963 wiceprzewodniczącą, 1963–1969 członkiem Zarządu, 1969–1971 wiceprzewodniczącą, 1971–1975 przewodniczącą. W latach 1976–1993 działalność Pani Profesor była związana z Zarządem Głównym PTCh w Warszawie. Od roku 1976 do 1982 była wiceprzewodniczącą, w okresie 1982–1985 członkiem Prezydium. W roku 1983 zorganizowała Sekcję Studencką PTCh w Warszawie skupiającą szczególnie zdolnych studentów, której celem była wzajemna współpraca członków naukowych kół chemicznych różnych ośrodków w Polsce. W ramach działalności tej Sekcji poczynawszy od roku 1983 rokrocznie organizowała tzw. Wiosenne Seminarium poświęcone w specyficzny sposób traktowanej ekologii. Tematami referatów i dyskusji było zagrożenie człowieka, środowiska, zagrożenie nauki, kultury, piękna i prawdy. Seminarium gromadziły prelegentów studentów oraz wysokiej klasy specjalistów z całej Polski z dziedziny chemii, fizyki, filozofii, biologii, socjologii, leśnictwa, medycyny i dziennikarstwa. W czasie tych seminariów Pani Profesor umiała znaleźć czas dla każdego uczestnika. Dzieliła się swoim doświadczeniem, wiedzą. Zараżała pasją i entuzjazmem. Również zasługą Pani Profesor było rokrocznie organizowane tzw. Forum Młodych na Zjazdach Polskiego Towarzystwa Chemicznego z niezapomnianymi, finałowymi dyskusjami Okrągłego Stołu. Tradycja Seminarium Wiosen-

nego oraz Forum Młodych była kontynuowana po śmierci Pani Profesor przez prof. Jerzego Janika. W ramach działalności w Polskim Towarzystwie Chemicznym Pani Profesor kilkakrotnie zorganizowała seminarium doktoranckie, w którym uczestniczyli aktualnie wykonujący prace doktorskie chemicy i fizycy z różnych ośrodków naukowych przedstawiając tematykę badawczą swoich prac i dyskutując z uczestniczącymi ekspertami z całej Polski. Seminarium odbywały się w Zakopanem, w schronisku na Kalatówkach. Każdy z referujących miał przeznaczone na prezentację swoich badań kilka godzin, po czym następowała dyskusja omawianych problemów.

W roku 1994 Zarząd Główny PTCh w Warszawie podjął uchwałę nazwania im. Janiny Janikowej nagrody za najlepszą pracę magisterską wręczanej rokrocznie na Zjazdach PTCh. Pierwsze nagrody im. Janiny Janikowej zostały wręczone w 1994 roku na Zjeździe PTCh i SITPCh w Warszawie.

Podobnie, bardzo aktywnie przedstawia się działalność Pani Profesor w Komitecie Olimpiad Chemicznych. W latach 1981–1986 Pani Profesor była przewodniczącą Komitetu Głównego Polskiej Olimpiady Chemicznej, a w latach 1987–1993 członkiem tego Komitetu. Trzykrotnie zasiadała w międzynarodowym jury na Międzynarodowych Olimpiadach Chemicznych: Sztokholm, Szwecja (1982), Frankfurt nad Menem, RFN (1984), Budapeszt, Węgry (1987).

Zasługą Pani Profesor było uruchomienie Pracowni Ramanowskiej w ramach Środowiskowego Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych Uniwersytetu Jagiellońskiego, zakup oraz zainstalowanie nowoczesnego wówczas spektrometru ramanowskiego Cary 82 (1975).

Współpraca zagraniczna

Pani Profesor prowadziła szeroko zakrojoną kooperację międzynarodową obejmującą szereg laboratoriów, wśród których na szczególną uwagę zasługują: Institutt for Energiteknikk, Kjeller, Norwegia; Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych, Dubna, Rosja; Instytut Fizyki Uniwersytetu w Parmie, Włochy; Laboratorium Kryształów Molekularnych Uniwersytetu Piotra i Marii Curie w Paryżu, Francja; Instytut Laue-Langevin w Grenoble, Francja; Section Chemie Martin Luther w Halle, RFN. Współpraca z wymienionymi Instytutami miała zawsze charakter partnerski – polegała na wspólnym wykonywaniu pomiarów i opracowywaniu publikacji. Pani Profesor corocznie reprezentowała polską naukę, biorąc udział w licznych zjazdach, konferencjach i sympozjach naukowych zarówno w kraju, jak i za granicą z zakresu spektroskopii molekularnej, fizyki materii skondensowanej i ciekłych kryształów. Należy podkreślić, że Pani Profesor Janina Janikowa we wszystkich kontaktach międzynarodowych była nieocenionym ambasadorem spraw Polski.

Charakterystyka osobowości

Pani prof. dr hab. Janina Janikowa była człowiekiem o niezwyklej, silnej indywidualności, prawym i proslinijnym. Zawsze wierna swoim zasadom, prawdzie i wol-

ności. Posiadała dużą wiedzę i szerokie horyzonty. Pracowita, pełna pomysłów była inspiratorem pracy naukowej studentów, asystentów, współpracowników. Była bardzo surowym i wymagającym przełożonym, ale przełożonym o otwartym sercu, nigdy bowiem nie żałowała czasu na pomoc innym zarówno w pracy naukowej, jak i w trudnościach życiowych. Była bezinteresowna, uczynna, życzliwa i szczodra. Obdarzona niezłomną siłą woli i hartem ducha była nieustrudzona. Pani prof. dr hab. Janina Janikowa była pełną entuzjazmu uczoną, gorącą patriotką, społecznikiem w najlepszym tego słowa znaczeniu, niepospolitym i niezapomnianym człowiekiem.

Nagrody i odznaczenia

Nagroda Sekretarza Naukowego Polskiej Akademii Nauk (1981), Zespołowa Nagroda II Stopnia Ministra Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki (1984).

Złoty Krzyż Zasługi (1973), Medal Komisji Edukacji Narodowej (1982), Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski (1983).

Bibliografia prac

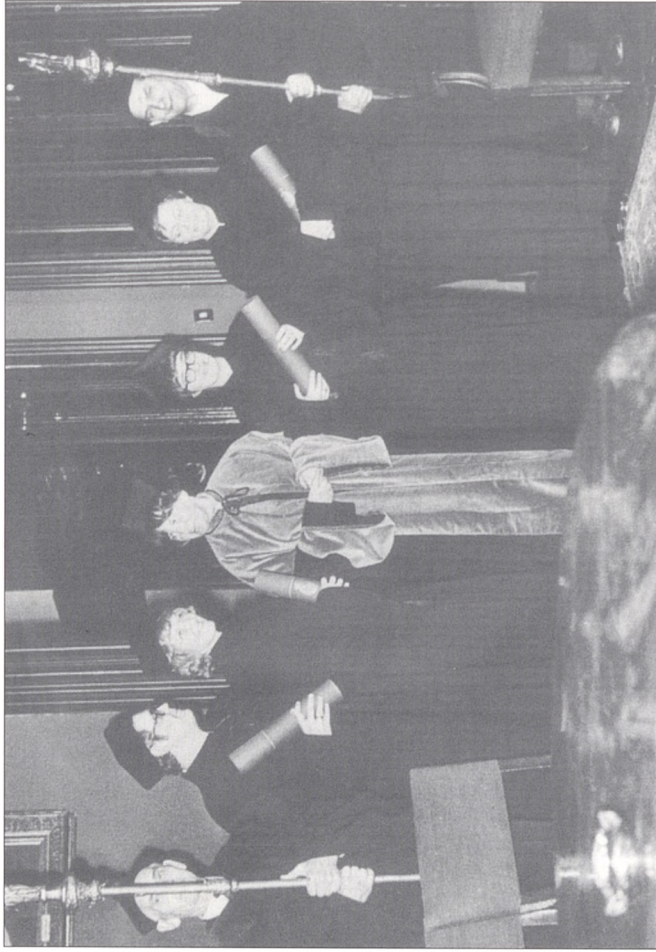
Prof. dr hab. Janina Janikowa opublikowała sto osiemnaście prac naukowych.

Do najważniejszych prac J. Janikowej można zaliczyć:

1. J.A. Janik, J.M. Janik, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, T. Stanek, *Comparison of Calorimetry and Neutron Scattering Results Concerning Phase Transitions in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ with the Raman Band Profile Study*, J. Mol. Struct., 115, 1984, s. 5.
2. A.V. Belushkin, J.A. Janik, J.M. Janik, I. Natkaniec, K. Otnes, *Low Temperature Measurements of Incoherent Inelastic and Quasielastic Neutron Scattering in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ with Simultaneous Control of Phase*, Physica, 128B, 1985, s. 289.
3. A.F. Andresen, H. Fjelvag, J.A. Janik, J. Mayer, J. Ścieszński, J.M. Janik, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, M. Rachwalska, T. Stanek, *Adiabatic Calorimetry and Neutron Diffraction Studies of Phases and Phase Transitions in $[\text{Ni}(\text{ND}_3)_6](\text{NO}_3)_2$* , Physica, 138B, 1986, s. 295.
4. J.M. Janik, J.A. Janik, R.M. Pick, M. Le Postollec, *Raman Study of Molecular Motions in Relation to Phase Transitions in $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$* , J. Raman Spectr., 18, 1987, s. 493.
5. K. Chłędowska, D. Chruściel, J.A. Janik, J.M. Janik, H. Kresse, H. Stettin, K. Otnes, T. Stanek, S. Urban, S. Wróbel, *Dielectric Relaxation and Quasielastic Neutron Scattering Study of Molecular Reorientations in Nematic and Solid Phases of (BOAOB) 4,4'-di-n-butyloxy-azobenzene*, Liquid Crystals, 3, 1988, s. 1339.
6. J.A. Janik, J.M. Janik, K. Otnes, T. Stanek, *Neutron Scattering by Liquid Crystals. A New Analysis*, Liquid Crystals, 5, 1989, s. 1045.
7. J.M. Janik, J.A. Janik, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, K. Otnes, *Neutron Quasielastic Scattering Results for $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6](\text{XY})_2$, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6](\text{XY}_3)_2$ and $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ Compounds with the Calorimetric and Raman Line Width Data – A New Analysis*, Physica, B168, 1991, s. 45.

8. M. Bee, A.J. Dianoux, J.A. Janik, J.M. Janik, R. Podsiadły, *The Odd-even Effect of Translatory Diffusion Coefficients for the Homologous Series of PAA. A Quasielastic Neutron Study*, Liquid Crystals, 10, 1991, s. 199.
9. J.A. Janik, J. Mayer, S. Habryło, I. Natkaniec, W. Zając, J.M. Janik, T. Stanek, *Phase Diagram of 4,4'-di-n-butyloxyazoxybenzene. Neutron Diffraction Measurements at Higher Pressures*, Phase Transitions, 37, 1992, s. 239.
10. R. Podsiadły, J.A. Janik, J.M. Janik, K. Ottes, *Quasielastic Scattering of Neutrons by Liquid Crystal Substance with Flexible Molecules*, Liquid Crystals, 14, 1993, s. 1519.

Teresa Stanek



Promocja doktorska pracowników Zakładu Fizyki Chemicznej UJ w 1977 r. W środku
doc. dr hab. Janina Janikowa, po lewej stronie: dr Edward Mikuli, dr Teresa Stanek;
po prawej stronie: dr Anna Migdał-Mikuli i dr Marta Goettel



Seminarium Nauka – Religia – Dzieje z udziałem Ojca Świętego Jana Pawła II
w Castel Gandolfo, 1980 r. Na pierwszym planie Ojciec Święty Jan Paweł II,
od lewej: Agnieszka Fulińska, prof. dr Jerzy Janik prof. dr Janina Janikowa,
prof. dr Andrzej Fuliński



Seminarium Nauka – Religia – Dzieje z udziałem Ojca Świętego Jana Pawła II w Castel Gandolfo, 1991 r. Od lewej: Ojciec Święty Jan Paweł II, prof. dr Jerzy Janik, prof. dr Janina Janikowa

UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
INSTYTUT CHEMII

SKRYPTY UCZELNIANE
NR 386

FIZYKA CHEMICZNA

POD REDAKCJĄ JANINY M. JANIK



NAKŁADEM UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

FIZYKA CHEMICZNA

DYNAMIKA MOLEKUŁ
NA TLE RÓŻNYCH METOD BADAWCZYCH

Pod redakcją JANINY M. JANIK



WARSZAWA 1989 PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

Strony tytułowe: skryptu *Fizyka chemiczna* (1981) i podręcznika akademickiego *Fizyka chemiczna – dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych* (1989), redagowanych przez prof. Janikową

Dielectric relaxation and quasielastic neutron scattering study of molecular reorientation in the nematic and solid phases of 4,4'-di-*n*-butyloxyazobenzene

by K. CHLEDOŃSKA†, D. CHRUSCIEL‡, J. A. JANIK§, J. M. JANIK||, H. KRSESEY, H. STEITING*, K. OTNES*, T. STANKE||, S. URBAN** and S. WROBEL**

†Institute of Mathematics and Physics of the Technical University, Rezerów, Poland
‡Institute of Chemistry, Agricultural and Pedagogical University, Siedlce, Poland

§Institute of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland

||Institute of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland

*Institute of Chemistry, Martin Luther University, Halle, GDR

**Institute of Physics, Jagiellonian University, Kraków, Poland

(Received 25 January 1988; accepted 14 May 1988)

Dielectric relaxation measurements carried out in the nematic phase of 4,4'-di-*n*-butyloxyazobenzene (BOAOB) reveal fast reorientational motions of the whole molecule around the long axis ($\tau_1 \sim 60$ ps) as well as slow reorientational motions of the benzene rings ($\tau_2 \sim 10^{-6}$ s). The reorientational motions of the benzene rings in the nematic phase of BOAOB are studied by quasielastic neutron scattering spectra obtained for nematic BOAOB, with normal and deuterated alkoxy terminals, are interpreted as dominated by reorientation (around the C-N bonds) of moieties consisting of benzene rings coupled with alkoxy terminal chains ($\tau_1 \sim 4$ ps). In addition fast conformational changes occur in the solid phase of BOAOB. The reorientational motions of the whole molecule in the crystal phases C1 and CII accompanied by reorientation of the terminal chains in these phases. The reorientations occur on the time scale amounting to 10^{-7} s. Incoherent quasielastic neutron scattering spectra obtained for the C1 and CII phases of BOAOB are interpreted as being dominated by overdamped fast conformational changes accompanied by fast conformational changes in the alky chains. The CIII phase corresponds to a normal molecular crystal.

1. Introduction

Reorientation of molecules in liquid crystal phases have been studied by various authors and by various methods (see, for example [1, 2]). Based on dielectric relaxation results it was established that in nematic phases the molecules reorientate around the short axes as well as around the long axes. These two motions differ largely in their time characteristics as the former occurs with a relaxation time of $\sim 10^{-8}$ s, whereas in the latter the relaxation time is $\sim 10^{-6}$ s. Via quasielastic neutron scattering and infrared line shape results still faster motions have been established, occurring in the region 10^{-9} – 10^{-11} s. These motions have been attributed mainly to intramolecular moieties composed of the benzene rings coupled with the alky (or alkoxy) terminal chains. These moieties seem to be able to reorientate around single bonds connecting the benzene rings with the central bridge [1–3]. It is generally accepted that, in addition to all of these motions, conformational changes may take

Neutron quasielastic scattering results for $\text{Me}(\text{NH}_3)_6(\text{XY}_4)_2$, $\text{Me}(\text{NH}_3)_6(\text{XY}_3)_2$ and $\text{Me}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ compounds, compared with the calorimetric and Raman line width data – a new analysis

J.M. Janik*, J.A. Janik†, A. Migdal-Mikul†, E. Mikul† and K. Otnes*

*Chemical Faculty of the Jagiellonian University, 30-060 Kraków, Poland
†H. Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics, 31-342 Kraków, Poland
‡Institute of Energetics, 2003 Kęlny, Norway

Received 5 March 1990

Revised manuscript received 1 May 1990

Quasielastic neutron scattering data for $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{CO})_2$, $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6(\text{CO})_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ and $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$ were subjected to a new analysis in which not only the correlation times for NH₃ uniaxial reorientations but also a new parameter "excess elasticity" were determined. The new parameter gave us information concerning anharmonic librations of the NH₃ group. All neutron data were compared with the calorimetry and Raman line width data. An attempt to ascribe the phase transformations to transitions from hindered to free reorientations of the NH₃ groups or/and the anions was made.

1. Introduction

It is a well known fact that the compounds of the type specified in the title exhibit phase polymorphism. In our previous studies conducted in the course of several years by various complementary methods, we have managed to establish the following:

1. The compounds: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{CO})_2$, $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6(\text{CO})_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$ exhibit three solid phases each. The compounds: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ and $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$ exhibit two solid phases each.
2. The high temperature phase I is in all compounds a high symmetry cubic phase $Fm\bar{3}m$. Its transition to phase II is accompanied with an extraordinarily high latent heat, especially for compounds with complex anions.
3. There is a correlation between some of the phase transitions and ClO_4^- , BF_4^- and NO_3^- anion reorientations and also the uniaxial

NH₃ reorientation in the octahedral cations. Our previous studies were to a large extent focused on obtaining information concerning the NH₃ motions, mentioned in section 2. We tried to derive this information from the incoherent neutron scattering by analysing the shape of the so-called quasielastic component of this scattering.

In our present new analysis of old neutron data (and of the new data obtained for $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{CO})_2$) we derive new conclusions concerning the character of this orientations.

Section 2 gives the principle of the new analysis. Section 3 gives the results as compared with the specific heat and Raman band shape data. Section 4 offers the discussion and conclusions.

2. The principle of the analysis based on quasielastic and elastic neutron scattering

The incoherent neutron scattering by hydro-

PHASE DIAGRAM OF 4,4'-di-n-BUTYLOXYAZOXYBENZENE

Neutron Diffraction Measurements at Higher Pressures

J. A. JANIK

Henryk Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics, ul. Radzikowskiego 152,
31-342 Kraków, Poland

J. MAYER¹, S. HABRYŁO², I. NATKANIEC¹, W. ZAJAC¹

Laboratory of Neutron Physics of the Joint Institute for Nuclear Research,
141980 Dubna, USSR

J. M. JANIK and T. STANEK

Faculty of Chemistry of the Jagiellonian University, Karasia 3, 30-060 Kraków,
Poland

(Received 14 January 1991; in final form 13 May 1991)

By using neutron diffraction for the identification of phases, the temperature-pressure diagram was determined for solid 4,4'-di-n-butyloxyazobenzene (4-OAOB), in the temperature range from room temperature to ca. +115°C and the pressure range from atmospheric pressure to ca. 2 kbar. The possibility of a critical point terminating the coexistence curve of phases I and II is suggested. Undercooling phenomena, and spontaneous transitions from metastable to stable phases are observed and discussed.

KEY WORDS: di-n-butyloxyazobenzene, neutron diffraction, phase transitions, pressure studies.

1 INTRODUCTION

Di-methoxyazobenzene (or para-oxazanisole PAA) was the first synthesized liquid crystal substance. This happened almost exactly 100 years ago. Therefore, the greatest number of investigations and measurements was made on this substance, mostly in the nematic phase. Eventually it became obvious that it was sensible to carry out comparative studies for other substances belonging to the PAA homologous series, for which PAA is substance no 1. In the course of these studies special attention was

¹ On leave from Henryk Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics, Kraków

² On leave from the Institute of Physics of A. Mickiewicz University, Poznań, Poland.

Quasielastic scattering of neutrons by a liquid crystal substance with flexible molecules

by R. PODSIADLY, J. A. JANIK¹, J. M. JANIK² and K. OTNEŠT

Faculty of Chemistry of the Jagiellonian University, 30-060 Kraków, Poland
¹H. Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics, 31-342 Kraków, Poland

²Institut for energiteknikk, 2007 Kjeller, Norway

When interpreting quasielastic neutron scattering (QNS) spectra of liquid crystals with complicated and flexible molecules, it seems absolutely necessary to take into consideration the internal reorientations. The present QNS study concerns the reorientations of the mesogenic liquid crystal 4,4'-di-n-butyloxyazobenzene (4-OAOB). It contains a cyclohexane ring which is connected with the azobenzene group by a 'mobile' crystal phase, just before melting. Then all internal reorientations become free, and one cannot observe much difference between the smectic A phase and the isotropic phase. The study shows that the cyclohexane ring is the most mobile subunit in the 4-OAOB molecule. The results of the present neutron microscopy seem to corroborate our claim for the existence of a 'mobile' phase just before melting. The literature information about the phase sequence is C 107°C S₁ 156°C N 209°C I.

1. Introduction

During the many years of studies of molecular reorientations in liquid crystals by the quasielastic neutron scattering method (QNS), too simple reorientational models have been applied. They ignored molecular flexibilities and internal reorientations in molecules. In a critical analysis which took into consideration the results of various experimental methods, a model based on reorientations of molecular fragments was suggested to interpret the QNS spectra [1,2]. In that attempt, a modified scattering function containing an additional parameter ('excess elasticity') was introduced. The parameter played a role equivalent to that of the elastic scattering form-factor.

This paper presents an analysis (no doubt, simplified) of internal molecular motions which may contribute to QNS in TCDCBPh (di-(4-n-butyloxyphenyl) trans-cyclohexane-1,4-dicarboxylate). In this molecule several fragments may perform reorientational movements within the time scale window of the QNS method. The cyclohexane ring is especially flexible here, so that some forms of its mobility occur with very low energy barriers.

* Author for correspondence.

Strony tytułowe wybranych publikacji J. Janikowej – Phase diagram of 4,4'-di-n-butyloxyazobenzene. Neutron diffraction measurements at higher pressures („Phase Transitions”, 1992) oraz Quasielastic scattering of neutrons by a liquid crystal substance with flexible molecules („Liquid Crystals”, 1993)

